

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-135130

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/027
G03F 1/16

(21)Application number : 09-238670

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 03.09.1997

(72)Inventor : SHIYOUKI TSUTOMU

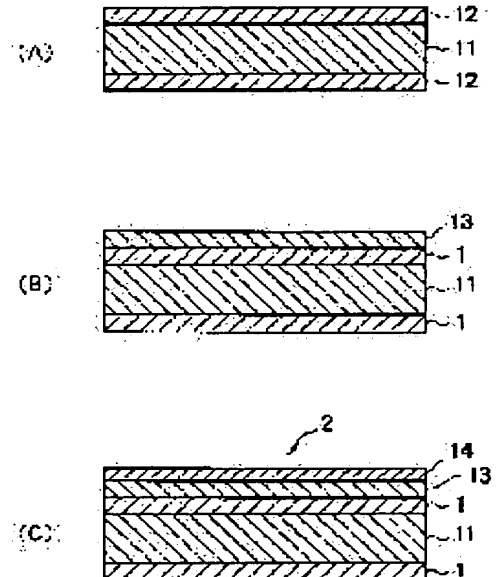
(30)Priority

Priority number : 08233402 Priority date : 03.09.1996 Priority country : JP

(54) X-RAY MASK BLANK, ITS MANUFACTURE, AND X-RAY MASK**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an X-ray mask blank as the material of an X-ray mask which can transfer a pattern with high precision, a manufacturing method of the mask blank, and an X-ray mask.

SOLUTION: In an X-ray mask blank 2, having an X-ray transmitting film 1 formed on a silicon substrate 11 and an X-ray absorbing film 13 formed on the film 1, the product of the stress of the X-ray absorbing film 13 and the film thickness at a plurality of points in a previously determined region is $0 \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$. To manufactured to the X-ray mask blank 2, the stress distribution and/or the film thickness distribution of the X-ray absorbing film 13 are controlled in a process for forming the X-ray absorbing film. Thereby the X-ray absorbing film 13, wherein the product of the stress of the X-ray absorbing film 13 and the film thickness at a plurality of the points in the previously determined region is $0 \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ is formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-135130

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 L 21/027
G 0 3 F 1/16

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30 5 3 1 M
G 0 3 F 1/16 A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-238670

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月3日

(31) 優先権主張番号 特願平8-233402

(32) 優先日 平8(1996) 9月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 笑喜 勉

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

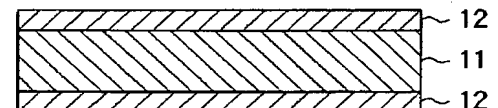
(54) 【発明の名称】 X線マスクブランク及びその製造方法と、X線マスク

(57) 【要約】

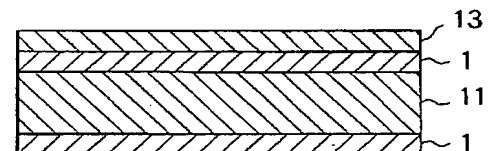
【課題】 高精度なパターン転写を行うことができるX線マスクの材料であるX線マスクブランク及びその製造方法、並びに、X線マスクを提供する。

【解決手段】 シリコン基板11上に形成されたX線透過膜1と、前記X線透過膜1上に形成されたX線吸収膜13を有するX線マスクブランク2において、予め定められた領域内の複数の点におけるX線吸収膜13の応力と膜厚の積が、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ である。このX線マスクブランク2を製造するには、X線吸収膜を形成する工程において、X線吸収膜13の応力分布及び／又は膜厚分布を制御することにより、予め定められた領域内の複数の点におけるX線吸収膜13の応力と膜厚との積が、 $0 \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ と成るようなX線吸収膜13を形成する。

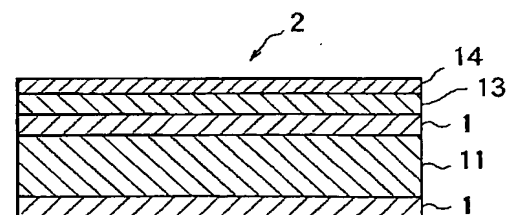
(A)



(B)



(C)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたX線透過膜と、前記X線透過膜上に形成されたX線吸収膜を有するX線マスクブランクにおいて、予め定められた領域内の複数の点における前記X線吸収膜の応力と膜厚の積が、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ であることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項2】 請求項1記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜は、アモルファス構造の材料からなることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項3】 請求項1記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜は、Taを主成分とする材料からなることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項4】 請求項1又は2記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜は、TaとBを含む材料からなることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項5】 請求項1～4の内のいずれかに記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜が形成される面の表面は、表面粗さRaが 2.0 nm (Ra: 中心線平均粗さ) 以下の平滑な面を有することを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項6】 請求項1～5の内のいずれかに記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線透過膜の表面が、平坦化処理を施された面であることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項7】 請求項1～6の内のいずれかに記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線透過膜が炭化珪素からなることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項8】 基板上に形成されたX線透過膜上にX線吸収膜を形成する工程を有するX線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜を形成する工程において、X線吸収膜及び／又は膜厚分布を制御することによって、予め定められた領域内の複数の点における前記X線吸収膜の応力と膜厚との積が、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ となるようなX線吸収膜を形成することを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【請求項9】 請求項8記載のX線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜の応力分布及び／又は膜厚分布の制御を、X線吸収膜の成膜時における条件を制御することによって行うことを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【請求項10】 請求項9記載のX線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜の応力分布の制御をスパッタリングガスとしてキセノン(Xe)を用いたスパッタリング法により成膜することにより行うことを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【請求項11】 請求項9記載のX線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜の応力分布の制御を、当該X線吸収膜の成膜時における条件を制御、及び当該X線吸収膜の成膜後のアニール処理を行うことによ

り行うことを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【請求項12】 請求項1乃至7の内のいずれかに記載のX線マスクブランクをパターンニングすることによって製造されたことを特徴とするX線マスク。

【請求項13】 請求項12に記載のX線マスクを用いて、被転写基板にパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、X線リソグラフィに用いるX線マスクブランク及びその製造方法とX線マスク及びその製造方法に関し、詳しくはパターン位置精度に影響を及ぼすX線吸収膜の内部応力分布及び膜厚分布を精密に制御したX線マスクブランク及びその製造方法とX線マスク及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体産業において、シリコン基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する技術には、露光用電磁波として、可視光や紫外光を用いて微細パターンを転写するフォトリソグラフィ法が用いられていた。しかし、近年半導体技術の進歩とともに、超LSIなどの半導体装置の高集積化が著しく進み、従来のフォトリソグラフィ法に用いてきた可視光や紫外光での転写限界を超えた高精度の微細パターンの転写技術が要求されるに至った。このような微細パターンを転写させるために、可視光や紫外光よりも波長の短いX線を用いるX線リソグラフィ法が試みられている。

【0003】図2は従来のX線リソグラフィに用いられるX線マスクの構造を示す断面図である。図2に示すように、X線マスク51は、X線を透過するX線透過膜(メンブレン)12と、X線を吸収するX線吸収パターン13aとを備えている。これらのX線透過膜12とX線吸収パターン13aとは、シリコンからなる基板11aで支持されている。

【0004】図3は従来のX線マスクブランクの構造を示す断面図である。図3を参照すると、X線マスクブランク52は、シリコン基板11上に形成されたX線透過膜12とX線吸収膜13とから構成されている。X線透過膜12としては、高いヤング率をもち、X線照射に対して優れた耐性をもつ炭化珪素が一般に用いられている。また、X線吸収膜13には、X線照射に対して優れた耐性をもつTaを含むアモルファス材料が良く用いられている。このX線マスクブランク52からX線マスク51を作製するプロセスとしては、例えば以下の方法が用いられている。

【0005】まず、X線マスクブランク52上に所望のパターンを形成したレジスト膜を配し、このパターンをマスクにドライエッチングを行いX線吸収パターンを形成する。その後裏面に形成されX線透過膜のウインドウ

エリアとなる中心部の領域をテトラフルオロメタン (CF_4) をエッチングガスとしたリアクティブイオンエッチング (RIE) により除去し、残った膜をマスクにして、フッ酸と硝酸との混合液からなるエッチング液によりシリコンをエッチングしてX線マスク51を得る。ここで、レジストは、一般に、電子ビーム (EB) レジストを用い、EB描画法によりパターン形成を行う。

【0006】ここで、第1に、X線吸収体膜13には、内部応力が小さいことが要求される。その理由は、X線マスクには、高い位置精度が要求され、例えば、 $0.18\mu\text{m}$ のデザインルールパターンを有する1G-DRAM用のマスクでは、 22mm 以下の歪みに抑える必要がある。位置の歪みは、マスク材料の応力に強く影響し、吸収体膜の応力が高いとその応力により位置歪みを誘発させる。したがって、吸収体膜は極めて低い応力である必要がある。

【0007】例えば、要求される位置精度を確保するために、本発明者らがシュミレーション解析を行った結果から、 $0.5\mu\text{m}$ 厚の吸収体膜には、 10MPa ($1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$) 以下の応力である必要があった。

【0008】ここで、膜の内部応力として議論されてきた値は、基板中心部での平均応力のことである。これは、これまで応力を測定する方法として一般に良く用いられてきた基板の曲率半径を膜形成前後で測定する方法では、基板中心部の平均化された応力のみが算出されるからである。

【0009】また、第2に、X線吸収膜の $0.18\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンを形成するためには、微結晶状態かアモルファス構造であることが好ましい。例えば、柱状の結晶構造をもつと、微細パターン形成により、パターンのエッジの形状が荒れ、パターン形状が悪化する。

【0010】従来、X線吸収膜として用いられてきた材料は、タンタル (Ta)、タングステン (W) もしくはこれらの金属を含む化合物であり、これらはほとんどスパッタリング法によりX線透過膜上に形成される。そして、上述した特性を満たす材料として、例えばタンタルとホウ素の化合物が使用されている (特開平2-192116号公報、以下、従来技術1と呼ぶ、参照)。

【0011】また、従来、X線吸収体膜の内部応力を小さくする技術としては、例えば特開平1-150324号公報に記載の方法 (以下、従来技術2と呼ぶ) がある。従来技術2には、基板上に形成されたX線透過膜上に、スパッタ装置を使用して $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ (100MPa) 付近の引っ張り応力を有するタンタルからなるX線吸収体材料を形成した後、前記X線吸収性材料を所定の時間加熱することにより、約 $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ (10MPa) の内部応力に低下させるX線マスクの製造方法が示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 25m 角以上のパターンエリアにおいて、要求される位置精度に抑えるためには、X線吸収膜の内部応力は、 25m 角以上のパターンエリアにおいて均一である必要がある。というのは、応力分布が不均一であれば、不均一な応力分布によりパターン歪みが生じるためである。そして、たとえ膜の平均応力が 10MPa 以下であっても、パターンエリアで膜応力が均一でない膜は、要求される位置精度を満たさないことが、本発明者らの検証実験によって確認されている。

【0013】近年の測定装置技術の進歩に伴い、応力測定精度も向上し、例えばNTTアドバンステクノロジー (株) が開発した応力装置は、従来の基板の曲率半径の測定を行う方法においても高精度に応力分布が測定できるようになった。また、バルジ法と呼ばれる膜を自立化 (メンブレン化) し、そのメンブレンに差圧を加えそのときのメンブレンの変形量を測定する方法においても応力分布が測定できることを見出した。この両方の方法により基板内の応力分布が正確に測定できるようになった。そして、さまざまな吸収膜の応力分布を調べたところ、これまでの従来技術で作製された吸収体膜の応力分布は均一でなく、要求される位置精度を満たすことができないことがわかった。

【0014】例えば、従来技術2に示されたX線マスクは、パターンエリア内の応力均一化については全く考慮されていない。また、成膜後に 100MPa 程度の引っ張り応力となるTa膜の構造は明らかな柱状の結晶構造をもつため、1G-DRAM用のパターン形成に適していない。また、Ta膜の結晶構造を微細化するためには、成膜時の膜応力は、圧縮状態にする必要があるか、圧縮応力をもつ膜は、アニールによつては、低応力へ応力制御ができない。

【0015】また、マスクの位置歪みは、吸収体の膜厚分布にも影響を及ぼし、つまり、位置歪みに影響を及ぼす膜の力は膜応力と膜厚の積に依存するため、たとえ、応力が均一であっても、膜厚分布が不均一であると、その不均一な膜厚分布によつても位置歪みが生じることがわかった。

【0016】そこで、本発明の技術的課題は、高精度なパターン転写を行うことができるX線マスクの材料であるX線マスクブランク及びその製造方法並びにX線マスクを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、本発明の一態様によれば、基板上に形成されたX線透過膜と、前記X線透過膜上に形成されたX線吸収膜を有するX線マスクブランクにおいて、予め定められた領域内の複数の点における前記X線吸収膜の応力と膜厚の積が、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ であることを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0018】また、本発明の前記態様によれば、前記X線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜は、アモルファス構造の材料からなることを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0019】また、本発明の前記態様によれば、前記X線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜は、Taを主成分とする材料からなることを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0020】また、本発明の前記態様によれば、前記いずれかのX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜は、TaとBを含む材料からなることを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0021】また、本発明の前記態様によれば、前記いずれかに記載のX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜が形成される面の表面は、表面粗さRaが2.0nm(Ra:中心線平均粗さ)以下の平滑な面を有することを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0022】また、本発明の前記態様によれば、前記いずれかのX線マスクブランクにおいて、前記X線透過膜の表面が、平坦化処理を施された面であることを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0023】また、本発明の前記態様によれば、前記いずれかのX線マスクブランクにおいて、前記X線透過膜が炭化珪素からなることを特徴とするX線マスクブランクが得られる。

【0024】また、本発明のもう一つの態様によれば、基板上に形成されたX線透過膜上にX線吸収膜を形成する工程を有するX線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜を形成する工程において、X線吸収膜及び/又は膜厚分布を制御することによって、予め定められた領域内の複数の点における前記X線吸収膜の応力と膜厚との積が、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ となるようなX線吸収膜を形成することを特徴とするX線マスクブランクの製造方法が得られる。

【0025】また、本発明の前記態様によれば、前記X線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜の応力分布及び/又は膜厚分布の制御を、X線吸収膜の成膜時における条件を制御することによって行うことを特徴とするX線マスクブランクの製造方法が得られる。

【0026】また、本発明の前記態様によれば、前記X線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜の応力分布の制御をスパッタリングガスとしてキセノン(Xe)を用いたスパッタリング法により成膜することにより行うことを特徴とするX線マスクブランクの製造方法が得られる。

【0027】また、本発明の前記態様によれば、前記X線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜の応力分布の制御を、当該X線吸収膜の成膜時における条件を制御、及び当該X線吸収膜の成膜後のアニール処理を行うことにより行うことを特徴とするX線マスク

ランクの製造方法が得られる。

【0028】また、本発明の他の態様によれば、前記いずれかのX線マスクブランクをパターンニングすることによって製造されたことを特徴とするX線マスクが得られる。

【0029】さらに、本発明の別の態様によれば、前記X線マスクを用いて、被転写基板にパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法が得られる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0031】(本発明のX線マスクブランクの説明)本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、基板上に形成されたX線透過膜と、前記X線透過膜上に形成されたX線吸収膜を有するX線マスクブランクにおいて、前記X線マスクブランクを用いてX線マスクを製造したときに、X線マスクのパターンエリアに相当する領域内の任意の複数の点における前記X線吸収膜の応力と膜厚との積を $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ である必要があることを見出した。

【0032】即ち、X線マスクは、高い位置精度が要求され、例えば、X線リソグラフィーで要求されている $0.18 \mu\text{m}$ のデザインルールパターンを有する1Gb i t-D RAM用X線マスクにおいては、パターン歪みを22nm以下に抑える必要がある。ここで、位置歪みは、X線吸収膜の応力に大きく影響されることが知られているが、膜のある箇所における膜応力について低い値を得るだけでは不十分であり、その膜応力のパターンエリアにおける均一性(応力分布)を小さく抑えることが、パターン位置歪みを低く抑える上で重要であることを本発明者は、見出した。さらに、パターン歪みは、膜の力に相当する膜応力と膜厚の積に直接影響を受ける。従って、応力分布だけでなく膜厚分布についても考慮する必要がある、X線吸収膜の応力と膜厚の積が $\pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下であることが必要であることも本発明者は見出した。

【0033】従って、本発明のX線マスクブランクのX線吸収膜は、予め定められた領域内の任意の複数の点におけるX線吸収膜の応力と膜厚との積を $\pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下としている。ここで、本発明において、予め定められた任意の複数の点とは、前記X線マスクブランクを用いてX線マスクを製造したときに、X線マスクのパターンエリアに相当する領域内の任意の複数の点と呼ぶ。

【0034】尚、本発明において、応力と膜厚の積を $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ と限定した理由は、X線吸収膜の応力と膜厚の積が $\pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ を超えると、応力分布の不均一性によりパターン位置歪みが生じ、高い位置精度を有したX線マスクが得られないからである。また、同様の観点から、X線吸収膜の応力

分布と膜厚の積は、 $\pm 4 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下が好ましく、 $\pm 3 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下がより好ましい。

【0035】また、本発明において、前記X線吸収膜の膜厚は、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度であることが、パターン転写解像性の観点から好ましい。さらに、X線吸収膜の膜厚分布は、転写むらを抑えるという理由から0～50nmであることが実用上好ましい。また、X線吸収膜の膜応力は、 15 MPa ($\pm 15 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$) 以下であることが好ましい。この範囲内で、膜厚分布及び／又は応力分布を適宜制御し、結果としてX線マスクのパターンエリア内の応力が均一になるようにすることが好ましい。

【0036】ここで、本発明において、X線吸収膜をアモルファス構造とすることにより、応力分布を小さく抑えることができる上に、微細加工性に優れたパターンを得ることができる。即ち、例えばTa等のX線吸収膜を用いた場合、応力分布を制御する成膜条件と結晶状態を微細化する条件の双方を満たす条件で成膜することが困難である。

【0037】このような、アモルファス構造のX線吸収膜は、例えば、Taと窒素、酸素、ホウ素、炭素を含む材料が挙げられる。中でも、TaとBを含む材料は、膜応力をスパッタ条件（ガス圧）を制御することにより容易に小さくできる上に、高純度で不純物を含まず、X線吸収率が大きいという利点を有する。その場合、Taに対するBの割合は、15～25原子%とすることによりアモルファス構造の膜が得られる。

【0038】また、本発明者らは、X線吸収膜を形成する面の表面粗さが、X線吸収膜の応力分布に強く影響し、前記面の表面が粗れた面よりも平滑の面の方が応力分布が大きくなってしまふことを見出した。

【0039】しかしながら、X線吸収膜を形成する面、例えば、X線透過膜の表面粗さは、微細パターンのエッジラフネスを低減するという観点から平滑にすることが好ましいとされている。

【0040】そこで、本発明においては、X線吸収膜を形成する面を平滑なものとし、かつX線透過膜の応力分布と膜厚分布を制御することにより、パターン歪みとエッジラフネスの低減の双方に優れたX線マスクを提供することができる。そのときの、X線吸収膜を形成する面の表面粗さは、 2.0 Ra 以下、好ましくは 1.5 nm 以下、さらに好ましくは、 1.2 nm 以下とすることにより、 2 nm 以下の平滑な表面を有するX線吸収膜を得ることができる。

【0041】また、X線吸収膜を形成する面を平滑にするには、X線透過膜表面を、例えば、鏡面研磨、エッチバック法等の平滑化処理を施すことにより行うことができる。

【0042】即ち、本発明のX線マスクブランクは、上

記いずれかのX線マスクブランクにおいて、前記X線吸収膜が形成される面の表面は、表面粗さRaが 2.0 nm (Ra：中心線平均粗さ)以下の平滑な面を有することを特徴としている。

【0043】また、本発明のX線マスクブランクにおいて、前記X線透過膜は、炭化珪素からなることが好ましい。

【0044】また、本発明において用いる基板としては、シリコン基板等が挙げられる。また、X線透過膜としては、SiC、SiN、ダイヤモンド等が挙げられる。また、本発明のX線マスクブランクにおいては、X線透過膜とX線吸収膜との間に、エッチング停止層、密着層、反射防止層、導電層の膜を設けたものであってもよく、また、X線吸収膜上にマスク層、保護層、導電層を設けたものでもよい。

【0045】（本発明のX線マスクブランクの製造方法の説明）本発明のX線マスクブランクの製造方法は、基板上に形成されたX線透過膜上にX線吸収膜を形成する工程を有するX線マスクブランクの製造方法において、前記X線吸収膜を形成する工程において、X線吸収膜の応力分布及び／又は膜厚分布を制御することにより、予め定められた領域内の複数の点における前記X線吸収膜の応力と膜厚の積が、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ となるようなX線吸収膜を形成することを特徴とする。

【0046】ここで、X線吸収膜の膜厚分布は、X線吸収膜の成膜時に制御することができ、具体的には、スパッタリング成膜時のガス圧、DC (RF) パワー、ターゲットの大きさ、ターゲットと基板の配置、基板を自転、公転などの回転を行ったり、不均一となるプラズマ領域を遮蔽する（遮蔽板を設置する）方法等で行うことができる。

【0047】また、X線吸収膜の応力分布は、X線吸収膜の成膜時に制御する方法が考えられ、例えば、X線吸収膜をスパッタリングにより成膜する際に、スパッタリングガスとしてキセノン (Xe) を用いることにより、スパッタリングガスとしてアルゴン (Ar) を用いた場合に比べて低いガス圧で小さい膜応力及びその分布のX線吸収膜が得られ、その結果制御性良く小さい膜応力及びその分布が得られることが確認されている。その他の制御方法としては、成膜時における温度分布の制御やガス圧、ターゲットの大きさ、ターゲットと基板の配置等の制御を挙げることができる。

【0048】ここで、スパッタリング法としては、RFマグネトロンスパッタリング、DCマグネトロンスパッタリングなどを例示することができる。

【0049】さらに、X線吸収膜の応力分布は、X線吸収膜の成膜後にアニール処理を行うことにより、制御することができる。その場合、好ましいアニール温度は 200°C から 350°C である。このアニール処理においては、上記のX線吸収膜の成膜時の制御にて、ある程度

小さい膜応力及びその分布を得た後のさらなる微調整のために行うのが効果的である。即ち、膜応力及びその分布を0に近づけるためには、アニール前のX線吸収膜の平均膜応力が、 $0 \sim -160 \text{ MPa}$ ($0 \sim -1.6 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$)、応力分布が $\pm 10 \text{ MPa}$ 以下としておくことが好ましい。

【0050】上記のような方法により、X線吸収膜の任意の複数点における応力（応力分布）と任意の複数点における膜厚（膜厚分布）を相対的に制御し、結果として任意の複数点における応力×膜厚の値を、 $0 \sim \pm 5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ の範囲にすることにより、位置歪みを低減したIG-DRAM用パターンに適したX線マスクを製造するためのX線マスクブランクを得ることができる。

【0051】尚、X線吸収膜の応力の制御方法として、表面粗さを、例えば $Ra 2 \sim 20 \text{ nm}$ の粗い面上に、所定の膜厚分布のX線吸収膜を成膜するという方法もあるが、既に述べたように、パターン形状の向上という観点から、平坦な面上にX線吸収膜を形成することが好ましいとされているため、X線吸収膜の応力の制御は、上記のようなX線吸収膜の成膜時以降に行う方法をとることが好ましい。

【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0053】（実施例1）図1は本発明の実施例1に係わるX線マスクブランクの製造工程を順に示す断面図である。図1（A）は、シリコン基板11の両面にX線透過膜12として炭化珪素を成膜して作製したX線マスクメンブレンである。なお、シリコン基板11としては、大きさ3インチφ、厚さ2mmで結晶方位（100）のシリコン基板を用いた。また、X線透過膜12としての炭化珪素は、ジクロロシランとアセチレンを用いてCVDにより $2 \mu\text{m}$ の厚みに成膜されたものである。さらに、機械研磨により膜表面の平坦化を行い、 $Ra = 1 \text{ nm}$ 以下の表面粗さを備えたX線透過膜1を得た。

【0054】次に、図1（B）に示すようにタンタルとホウ素とをそれらの原子比（Ta/B）が8/2となる範囲で含有する化合物をスパッタリングターゲットとして、アルゴンをスパッタリングガスとして、RFマグネトロンスパッタリングにより、25mm角のエリア内で、膜厚 $0.5 \mu\text{m} \pm 0.03 \mu\text{m}$ 膜応力 $-100 \text{ MPa} \pm 10 \text{ MPa}$ （圧縮応力）を有するTa-B膜を作製した。ここで、スパッタリングターゲットは、6インチφのサイズで、シリコン基板11を自公転させ、さらに、プラズマ中に膜厚を均一化させるための遮蔽板を設ける方法で作製した。また、RFパワー密度 6.5 W/cm^2 、スパッタガス圧 1.0 Pa として膜を得た。この膜をアニール処理することにより膜応力が引張り側へ変化する特性を用いて、低い応力へ制御することが可

能となる。

【0055】下記表1にアニール温度と膜応力の関係を示す。下記表1から明らかなように 200°C でアニールすることにより、 $0 \pm 7 \text{ MPa}$ の低応力膜を得ている。この膜の25mm角エリアでの応力と膜厚の積は、 $\pm 3.7 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下であった。

【0056】尚、応力分布は、NTTアドバンステクノロジー（株）製の高精度応力測定装置により、成膜前後シリコン基板の曲率半径を基板面内で256点の任意の箇所測定した。また、膜厚分布は、段差計（タリステップ）を用いて測定した。

【0057】次に、図1（C）に示すように、X線吸収体の上にエッチングマスク層14としてクロム炭化物を含むクロム（Cr）膜をRFマグネトロンスパッタ法によって $0.05 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。スパッタリングターゲットにCrを用い、スパッタリングガスは、アルゴン（Ar）にメタン（ CH_4 ）を7%混合したガスで、RFパワー密度 6.5 W/cm^2 、スパッタガス圧 1.2 Pa として、 100 MPa 以下の低応力のエッチングマスク層14を得た。

【0058】本発明の実施例1で作製したX線マスクブランクを用いて、図2及び図3に示した従来の方法と同様に、X線マスクを作製し、位置歪みを座標測定機により評価した結果、下記表1に示すように、 18 nm の要求される精度以下であることを確認した。

【0059】（実施例2及び3）次に、本発明の実施例2及び実施例3に係わるX線マスクブランクの製造方法について説明する。本実施例では、実施例1とその工程が同様であるので、図1を用いて説明する。

【0060】まず、実施例1と同様の方法でX線透過膜1を得た後、図1（B）に示すようにタンタルとホウ素とをそれらの原子比（Ta/B）が8/2となる範囲で含有する化合物をスパッタリングターゲットとして、アルゴンの代わりにキセノン（Xe）をスパッタリングガスとして、RFマグネトロンスパッタリングにより、25mm角のエリア内で膜厚 $0.5 \mu\text{m} \pm 0.02 \mu\text{m}$ 、膜応力 $-140 \text{ MPa} \pm 7 \text{ MPa}$ （圧縮応力）を有するTa-B膜を作製した。ここで、RFパワー密度 6.5 W/cm^2 、スパッタガス圧 0.35 Pa として膜を得た。この膜を 250°C でアニール処理することにより、 $0 \pm 4 \text{ MPa}$ の低応力膜を得ている。この膜の25mm角エリアでの応力と膜厚との積は、下記表1に示すように、 $\pm 2.1 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下であった（実施例2）。XeガススパッタでTa-B膜を形成することで、プラズマ密度の均一化に伴い、膜厚及び応力分布は、アルゴンのときと比べて均一化する。同様に成膜後に 260°C でアニールした場合、下記表1に示すように膜応力は、 $4 \pm 4 \text{ MPa}$ で、この膜の25mm角エリアでの応力と膜厚の積は、 $\pm 4.2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ 以下であった（実施例3）。

【0061】次に、図1(C)に示すように、X線吸収体の上にエッチングマスク層14としてクロム炭化物を含むクロム膜をRFマグネトロンスパッタ法によって $0.05\mu\text{m}$ の厚さに形成した。スパッタターゲットにCrを用い、スパッタガスは、Arにメタンを7%混合したガスで、RFパワー密度 $6.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、スパッタガス圧 1.2Pa として、 100MPa 以下の低応力のエッチングマスク層14を得た。

【0062】本実施例で作製したX線マスクブランクを用いてX線マスクを作製し、位置歪みを座標測定機により評価した結果、下記表1に示すように要求される精度以下であることを確認した。

【0063】(実施例4)次に、本発明の実施例4に係わるX線マスクブランクの製造方法について説明する。本実施例では、実施例1とその工程が同様であるので、図1を用いて説明する。

【0064】まず、実施例1と同様の方法でX線透過膜1を得た後、図1(B)に示すようにタンタルとホウ素とをそれらの原子比(Ta/B)が8/2となる範囲で含有する化合物をスパッタリングターゲットとして、アルゴンの代わりにキセノンをスパッタリングガスとして、RFマグネトロンスパッタリングにより、 25mm 角のエリア内で膜厚 $0.5\mu\text{m}\pm 0.01\mu\text{m}$ 、膜応力 $-150\text{MPa}\pm 8\text{MPa}$ (圧縮応力)を有するTa-B膜を作製した。ここで、スパッタリングターゲットは10インチφのサイズで、シリコン基板11をターゲットに対向する位置に60mmの距離に配置する方法で作製した。また、RFパワー密度 $2.0\text{W}/\text{cm}^2$ 、スパッタガス圧 0.8Pa として膜を得た。この膜を 270°C でアニール処理することにより、 $-2\pm 5\text{MPa}$ の低応力膜を得ている。この膜の 25mm 角エリアでの応力と膜厚の積は、表1に示すように $\pm 3.6\times 10^3\text{dyn}/\text{cm}$ 以下であった。

【0065】本実施例で作製したX線マスクブランクを

用いてX線マスクを作製し、位置歪みを座標測定機により評価した結果、下記表1に示すように要求される精度以下であることを確認した。

【0066】(実施例5)スパッタリングによる成膜で遮蔽板を使用しない以外は、実施例3と同様の方法でX線マスクブランクを得た。下記表1に示すように、遮蔽板を使用しないことで膜厚分布は $0.5\mu\text{m}\pm 0.08\mu\text{m}$ と悪いが、応力を $\pm 5\text{MPa}$ と平均応力を小さくすることで、応力と膜厚の積は、 $4.1\times 10^3\text{dyn}/\text{cm}$ 以下であった。

【0067】本実施例で作製したX線マスクブランクを用いてX線マスクを作製し、位置歪みを座標測定機により評価した結果、下記表1に示すように要求される精度以下であることを確認した。

【0068】(比較例1及び2)下記表1に記載したようにアニール温度を変更した以外は、実施例1と同様の方法でX線マスクブランクを作製した。次に、実施例1と同様にX線マスクを作製し、位置歪みを評価した結果、下記表1に示すように要求される位置精度を満たさないことを確認した。

【0069】(比較例3)スパッタリング成膜で遮蔽板を使用しないこと、ガス圧を 0.9Pa と低くしたこと、及びアニール温度を 270°C としたこと以外は、比較例1と同様の方法でX線マスクブランクを作製した。応力は $4\pm 6\text{MPa}$ と比較的小さくすることができたものの、膜厚分布は、 $0.5\mu\text{m}\pm 0.08\mu\text{m}$ とあまり良くなかったため、応力と膜厚の積は $5.8\times 10^3\text{dyn}/\text{cm}$ 以下であった。本比較例で作製したX線マスクブランクを用いてX線マスクを作製し、位置歪みを座標測定機により評価した結果、下記表1に示すように要求される精度を満たさないことを確認した。

【0070】

【表1】

	スパッタリングガス	アニール温度 ($^\circ\text{C}$)	膜厚 (μm)	膜応力 ($\times 10^7\text{dyn}/\text{cm}^2$)		応力×膜厚 (dyn/cm)	位置精度 $3\sigma(\text{nm})$
				アニール前	アニール後		
実施例1	Ar	200	0.5 ± 0.03	-100 ± 10	0 ± 7	$<\pm 3.7\times 10^3$	18
実施例2	Xe	250	0.5 ± 0.02	-140 ± 7	0 ± 4	$<\pm 2.1\times 10^3$	15
実施例3	Xe	260	0.5 ± 0.02	-140 ± 7	4 ± 4	$<\pm 4.2\times 10^3$	20
実施例4	Xe	270	0.5 ± 0.01	-150 ± 8	-2 ± 5	$<\pm 3.6\times 10^3$	18
実施例5	Xe	260	0.5 ± 0.08	-145 ± 6	2 ± 5	$<\pm 4.1\times 10^3$	19
比較例1	Ar	170	0.5 ± 0.03	-100 ± 10	-8 ± 9	$<\pm 9.0\times 10^3$	35
比較例2	Ar	225	0.5 ± 0.03	-100 ± 10	15 ± 7	$<\pm 1.2\times 10^2$	45
比較例3	Ar	270	0.5 ± 0.08	-150 ± 10	4 ± 6	$<\pm 5.8\times 10^3$	25

【0071】尚、上記実施例では、RFマグネトロンスパッタリングで行ったが、本発明は、これに限定される

ことはなく、一般に行われているDCスパッタリングのようなスパッタリングでも同様の効果がある。

【0072】また、スパッタリングガスとしてアルゴンとメタンの混合ガスを用いたが、本発明はこれに限定されることはなく、アルゴンの代わりに、キセノン(Xe)やクリプトン(Kr)やヘリウム(He)などの不活性ガスも使用できるし、メタンの代わりにエタン(C₂H₆)、プロパン(C₃H₈)などの炭化水素系ガスでも同様の効果がある。

【0073】また、実施例において、X線吸収体膜として、TaとBの化合物(Ta:B=8:2)の代わりに、金属Ta、Taを含むアモルファス材料、Ta₄B以外の組成をもつホウ化タンタル等を用いても良い。

【0074】また、X線マスクブランクの構造は、図2に限定されず、X線透過膜形成後に中心部のシリコンをエッチング除去し、メンブレン化した基板を用いても良い。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるX線マスクブランク及びその製造方法並びにX線マスクによれば、X線吸収膜のパターン形成領域内の応力と膜厚の

積を、0～±5×10³ dyn/cmとして用いているので、応力による位置歪みが極めて少なく、高い位置精度を有するX線マスクが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)、(B)、及び(C)は本発明の第1の実施の形態によるX線マスクブランクの製造工程を順に示す図である。

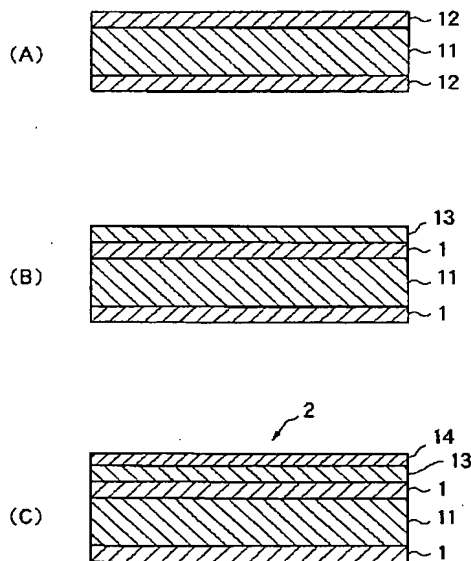
【図2】従来のX線マスクの構造を説明するための断面図である。

【図3】従来のX線マスクブランクの構造を説明するための断面図である。

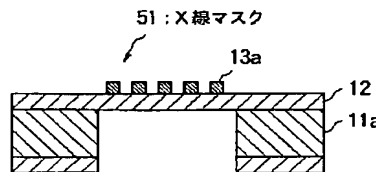
【符号の説明】

- 1 X線透過膜
- 2, 52 X線マスクブランク
- 11a マスク支持板
- 11 シリコン基板
- 12 X線透過膜
- 13 X線吸収膜
- 13a X線吸収体パターン
- 14 エッチングマスク層
- 51 X線マスク

【図1】



【図2】



【図3】

